



PCT/FR 03/02843
Rec'd PCTO 22 MAR 2005

REC'D 05 DEC 2003

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



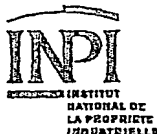
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260859

REMISE DES PIÈCES DATE 20 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0216437 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 20 DEC. 2002		Résumé à l'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Denis BOULARD - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA02480/SD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition de vernis à ongles comprenant un polymère séquencé			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation FRANCE Date 26 / 09 / 2002 N° 0211949 Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.80.61	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			


**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 20 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0216437 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA02480/SD	
6 MANDATAIRE			
Nom		BOULARD	
Prénom		Denis	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		4412	
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.80.61	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Denis BOULARD 20 Décembre 2002		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

La présente invention a pour objet un vernis à ongles comprenant un polymère séquencé. L'invention a également pour objet un procédé de maquillage ou de soin des ongles.

5 La composition de vernis à ongles peut être employée comme base pour vernis ou "base-coat" en terminologie anglo-saxonne, comme produit de maquillage des ongles, comme composition de finition, encore appelée "top-coat", à appliquer sur le produit de maquillage des ongles ou bien encore comme produit de soin cosmétique des ongles. Ces compositions peuvent s'appliquer sur les ongles d'êtres humains ou bien encore sur des faux ongles.

10 On connaît des compositions à appliquer par exemple sur l'ongle, de type vernis à ongles ou base de soin pour ongles en milieu solvant, comprenant de manière usuelle, au moins un polymère filmogène, éventuellement un agent plastifiant, des pigments, des agents rhéologiques et des solvants.

15 Actuellement, la nitrocellulose reste encore le filmogène principal le plus utilisé dans les vernis à ongles à solvants dans des formulations à brillance et tenue optimisées. Les formulations comprenant des nitrocelluloses permettent d'obtenir des films avec un niveau de dureté et de brillance corrects mais qui manquent d'adhérence sur l'ongle.

20 On peut remédier à cet inconvénient, en ajoutant des plastifiants mais, dans ce cas, il faut utiliser des quantités très importantes de plastifiants et de co-résines, de l'ordre de celles de la nitrocellulose.

25 De plus, la présence de plastifiants dans ces formulations se traduit, après filmification et séchage, par une évolution des propriétés du film dans le temps, due à la fois à une lente évaporation des solvants résiduels contenus dans le film après séchage et à une perte potentielle d'une partie des plastifiants, notamment par évaporation, conduisant à un durcissement du film dans le temps et une mauvaise résistance à l'écaillage du film

30 Les recherches effectuées pour remplacer la nitrocellulose par d'autres agents filmogènes tels que des polyacryliques et des polyuréthanes dans les vernis à ongles, comme par exemple les dispersions aqueuses de polyuréthanes décrits dans le document EP0648485, n'ont pas donné de résultats satisfaisant notamment en termes de tenue et de résistance aux facteurs externes tels que l'eau ou les détergents.

35 Le demandeur a découvert de façon surprenante qu'un vernis à ongles présentant un pouvoir amortissant tangente delta ($tg\delta$) supérieur ou égal à 0,4 permet d'obtenir :

- une plastification des films sans recourir à l'adjonction de grandes quantités de plastifiants externes, tout en maintenant un bon niveau de dureté des films et
- une bonne résistance des vernis sur l'ongle aux chocs et/ou à l'écaillage et donc une
- 40 amélioration de la tenue dans le temps des vernis sur l'ongle et/ou leur résistance à l'usure,
- tout en ayant un film de composition brillant.

45 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de vernis à ongles comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé, ladite composition étant apte à former un film présentant un pouvoir amortissant tangente delta ($tg\delta$) supérieur ou égal à 0,4 à une température de 30 °C et une fréquence de 20 Hz.

50 Par "milieu cosmétiquement acceptable", on entend au sens de l'invention un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres du visage d'êtres humains.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des ongles comprenant l'application sur les ongles d'au moins une couche de la composition de vernis à ongles telle que définie ci-dessus.

55

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition de vernis à ongles comprenant au moins un polymère séquencé, ladite composition étant apte à former un film présentant un pouvoir amortissant tangente delta ($\text{tg}\delta$) supérieur ou égal à 0,4 à une température de 30°C et une fréquence de 20 Hz, pour obtenir un film, déposé sur les ongles, brillant, de bonne tenue et résistant à l'usure.

Ce polymère séquencé peut être formulé comme seul polymère filmogène ou en complément d'un polymère filmogène classique comme la nitrocellulose ou un dérivé de nitrocellulose, sans avoir l'inconvénient dans ce dernier cas, de l'adjonction de grandes quantités de plastifiants.

La composition selon l'invention est apte à former un film caractérisé par un comportement viscoélastique particulier.

De façon générale, un matériau est dit viscoélastique quand, sous l'effet du cisaillement, il possède à la fois les caractéristiques d'un matériau purement élastique, c'est à dire capable de stocker de l'énergie et les caractéristiques d'un matériau purement visqueux, c'est à dire capable de dissiper de l'énergie et dont la réponse aux sollicitations est fonction du temps (réponse non instantanée).

Plus particulièrement, le film de la composition selon l'invention peut être caractérisé par son pouvoir amortissant $\text{tg}\delta$, qui représente le rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie transmise au sein du matériau.

La composition selon l'invention est apte à former un film ayant un pouvoir amortissant $\text{tg}\delta$ supérieur ou égal à 0,4, notamment allant de 0,4 à 1,5, de préférence supérieur ou égal 0,5, notamment allant de 0,5 à 1,5, et mieux supérieur ou égal à 0,6, par exemple allant de 0,6 à 1, à une température de 30 °C et une fréquence de 20 Hz. Par ailleurs, la composition selon l'invention est de préférence apte à former un film ayant un module de conservation E' supérieur ou égal à 1 MPa, notamment allant de 1 MPa à 5000 MPa, de préférence supérieur ou égal à 5 MPa, notamment allant de 5 à 1000 MPa, et mieux supérieur ou égal à 10 MPa par exemple allant de 10 à 500 MPa à une température de 30 °C et une fréquence de 0,1 Hz.

Méthodes de mesure des caractéristiques du film obtenu avec la composition

La mesure du pouvoir amortissant $\text{tg}\delta$ est effectuée par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique en température).

Pour mesurer le pouvoir amortissant $\text{tg}\delta$ du film de composition, on effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de Polymer TA Instruments (modèle DMA2980), sur un échantillon de film de composition. L'échantillon est préparé par coulage de la composition dans une matrice téflonnée puis séchage sur plaque thermostatée à 30 °C pendant 24 heures, sous des conditions d'humidité ambiante (typiquement 50% HR \pm 15%). On obtient alors un film dans lequel on découpe (par exemple à l'emporte-pièce) les éprouvettes. Celles-ci ont typiquement une épaisseur d'environ 200 μm , une largeur de 5 à 10 mm et une longueur utile d'environ 10 à 15 mm, après 24h de séchage.

Les mesures sont effectuées à une température constante de 30°C

L'échantillon est sollicité en traction et en petites déformations (on lui impose par exemple un déplacement sinusoïdal de $\pm 8 \mu\text{m}$) lors d'un balayage en fréquence, la fréquence allant de 0,1 à 20 Hz. On travaille ainsi dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation.

Ces mesures permettent de déterminer le module complexe $E^* = E' + iE''$ du film de composition testé, E' étant le module de conservation et E'' le module dit de perte. De ces mesures, on déduit également le pouvoir amortissant : $\text{tg}\delta = E''/E'$.

5 Déformation à la rupture

De préférence, la composition selon l'invention est apte à former un film ayant une déformation à la rupture ϵ_r supérieure ou égale à 5 %, notamment allant de 5 à 500 %, de préférence supérieure ou égale 15%, notamment allant de 15 à 400% et/ou une énergie à rupture par unité de volume W_r supérieure ou égale à 0,2 J/cm³, notamment allant de 0,2 à 100 J/cm³, de préférence supérieure à 1 J/cm³, notamment allant de 1 à 50 J/cm³.

La déformation à la rupture et l'énergie à rupture par unité de volume sont déterminées par des essais de traction effectués sur un film de composition d'environ 200 µm d'épaisseur. Le film est obtenu par coulage de la composition sur une matrice téflonnée puis séchage sur une plaque thermostatée à 30 °C pendant 7 jours, dans les conditions d'humidité ambiante. Pour effectuer ces essais, le film est découpé en éprouvettes haltères de longueur utile 33 ± 1 mm et de largeur utile 6 mm. La section (S) de l'éprouvette est alors définie comme: $S = \text{largeur} \times \text{épaisseur}$ (cm²) ; cette section sera utilisée pour le calcul de la contrainte.

Les essais sont réalisés, par exemple, sur un appareil de traction commercialisé sous l'appellation Lloyd® LR5K. Les mesures sont réalisées à température ambiante (20 °C).

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de déplacement de 33 mm/min, correspondant à une vitesse de 100 % d'allongement par minute.

On impose donc une vitesse de déplacement et on mesure simultanément l'allongement ΔL de l'éprouvette et la force F nécessaire pour imposer cet allongement. C'est à partir de ces données ΔL et F que l'on détermine les paramètres contraintes σ et déformation ϵ .

Il est ainsi obtenu une courbe contrainte $\sigma = (F/S)$ en fonction de la déformation $\epsilon = (\Delta L/L_0) \times 100$, l'essai étant conduit jusqu'à rupture de l'éprouvette, L_0 étant la longueur initiale de l'éprouvette.

La déformation à la rupture ϵ_r est la déformation maximale de l'échantillon avant le point de rupture (en %).

L'énergie à rupture par unité de volume W_r en J/cm³ est définie comme la surface sous cette courbe contrainte/déformation telle que :

$$W_r = \int_0^{\epsilon_r} \sigma \cdot \epsilon \cdot d\epsilon$$

Polymère

Avantageusement, le polymère séquencé de la composition selon la présente invention comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuses (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant une indice de polydispersité I supérieur à 2.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

Le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.

Spécifiquement, le polymère, selon l'invention, est un polymère linéaire. Cela signifie que l'invention n'entend pas couvrir les polymères ayant une structure non linéaire, par exemple ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

De préférence, le polymère selon l'invention est soluble et/ou dispersible, à température ambiante (25°C), à une teneur en matière active d'au moins 10% en poids dans au moins un solvant (notamment solvant organique).

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La masse moyenne en poids (M_w) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 150 000, elle va par exemple de 35 000 à 150 000, et mieux de 45 000 à 100 000.

La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale 40 000, elle va par exemple de 10 000 à 40 000, et mieux de 12 000 à 25 000.

De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, de préférence supérieur ou égal à 2,5, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, compris entre 2,8 et 6.

Avantageusement le polymère séquencé de la composition selon l'invention est apte à former seul un film présentant un pouvoir amortissant tangente delta ($\tan \delta$) supérieur ou égal à 0,4 à une température de 30°C et une fréquence de 20 Hz, le pouvoir amortissant du film de polymère étant déterminé par la même méthode, indiquée ci-dessus, que pour le film de composition.

De préférence, le polymère possède une T_g , mesurée par DMTA, allant de 10 °C à 80°C, mieux de 10 à 60°C, et encore mieux de 20°C à 50°C.

Méthode de mesure de la température de transition vitreuse T_g du polymère

La température de transition vitreuse est mesurée par DMTA selon la méthode précédemment décrite mais avec les différences suivantes :

- les mesures sont effectués sur un échantillon de film de polymère de $200 \pm 50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, 5 à 10 mm de largeur et 10 à 15 mm de longueur.

- l'échantillon est sollicité en traction et en petites déformations à la fréquence de 1 Hz (on lui impose par exemple un déplacement sinusoïdal de $\pm 8 \mu\text{m}$) lors d'un balayage en température à 3°C/min. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant par exemple de -150 °C à + 220 °C.

On détermine le module complexe $E^* = E' + iE''$ du polymère testé en fonction de la température, E' étant le module de conservation et E'' le module dit de perte.

De ces mesures, on déduit également le pouvoir amortissant : $tg\delta = E''/E'$.

Puis on trace la courbe des valeurs de $tg\delta$ en fonction de la température. La température de transition vitreuse T_g du polymère correspond à la température pour laquelle on obtient une valeur maximale (correspondant à un pic) de $tg\delta$.

- 5 Lorsque la courbe présente au moins 2 pics (dans ce cas, le polymère présente au moins 2 relaxations), on prend comme valeur de T_g du polymère testé la température pour laquelle la courbe présente le pic de plus forte amplitude (c'est à dire correspondant à la plus grande valeur de $tg\delta$; on ne considère dans ce cas que la T_g « majoritaire » comme valeur de T_g du polymère testé).

10 Chaque séquence ou bloc du polymère selon l'invention est issu d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

15 Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère et est lui même un polymère statistique.

- 20 Selon l'invention, les première et deuxième séquences ont des températures de transition vitreuse différentes.

25 L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est supérieur à 20°C, de préférence supérieur à 30°C, et mieux supérieur à 40°C, il est au maximum de 80°C.

30 La première séquence a avantageusement une T_g supérieure ou égale à 40°C, par exemple une T_g allant de 40°C à 200 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 150°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, par exemple de 60°C à 100°C.

De préférence, la proportion de la séquence de T_g supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 70%.

35 La deuxième séquence a avantageusement une T_g inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 20°C à - 100°C, de préférence inférieure ou égale à 10°C, notamment allant de 10°C à - 80°C et mieux de 0°C à -50°C.

40 De préférence, la proportion de la séquence de T_g inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 30 à 70%.

45 Les températures de transition vitreuse indiquées pour les première et deuxième séquences sont des T_g théoriques. Elles sont déterminées à partir des T_g théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante :

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i}) \quad (\text{Loi de Fox}),$$

50 ω_i étant la fraction massique du monomère i et T_{g_i} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i .

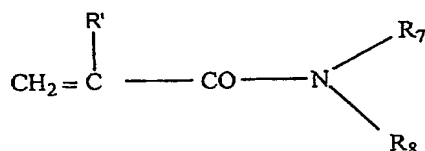
55 La première séquence, qui a avantageusement une T_g supérieure ou égale à 40°C, est un homopolymère ou un copolymère, et est, de préférence, issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, supérieures ou égales à 40°C.

Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

Les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse

- 5 supérieures ou égales à 40°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de Tg supérieure ou égale à 40°C du polymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- 10 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), ou R_1 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} ,
- 15 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle, ou un groupe tertio butyle,
- 20 - les (méth)acrylamides de formule :



- 25 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le
- 30 N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- le styrène et ses dérivés tels que le chlorostyrène,
- et leurs mélanges.

- 35 Les monomères particulièrement préférés pour la première séquence sont le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le styrène et leurs mélanges.

- 40 La deuxième séquence, qui a avantageusement une Tg inférieure ou égale à 20°C, est un homopolymère ou un copolymère, et est, en particulier, issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, inférieures ou égales à 20°C.

- 45 Les monomères dont les homopolymères ont des Tg inférieures ou égales à 20°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de Tg inférieures ou égales à 20°C du polymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R_3 représente un alkyle en C_1 à C_{12} - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_3 représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène;

- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3) - COOR_4$,
 R_4 représentant un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F);

- les esters vinyliques de formule $R_5 - CO - O - CH = CH_2$
 où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les vinyl alkyl éthers ayant un groupe alkyle en C_4 à C_{12} , tels que l'éther d'alcool vinylique et de méthanol et l'éther d'alcool vinylique et d'éthanol

- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

Les monomères particulièrement préférés pour la deuxième séquence sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, en particulier l'acrylate de méthyle.

Néanmoins, chacune des séquences peuvent contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

Chacune des première et/ou deuxième séquences peut comprendre un monomère constitutif de l'autre séquence en une quantité généralement inférieure ou égale à 20%, par exemple de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15% et, mieux encore, de 7 à 12% en poids du poids total de la première et/ou de la deuxième séquence.

La première séquence, qui a avantageusement une température de transition vitreuse supérieure ou égale à $10^\circ C$, et/ou la deuxième séquence, ayant avantageusement une température de transition vitreuse inférieure ou égale à $0^\circ C$ peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères différents appelés monomères additionnels.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont de préférence choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle
 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci
 - et leurs mélanges.
- 10 Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.
- 15 Le polymère selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :
- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
 - 20 - une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
 - au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
 - 25 - on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
 - on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.
- 30 Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol.
- 35 Le temps T correspond à un taux de conversion de 90%, c'est à dire à un pourcentage en poids en monomères constitutifs de la première séquence consommés de 90%.
- La température de polymérisation va de préférence de 60 à 120°C et préférentiellement de 80 à 100°C.
- 40 L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ; on peut citer par exemple le 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonox® 141 par la société Akzo Nobel.
- 45 Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60% en poids, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du polymère séquencé selon l'invention.

Milieu solvant

- 50 La composition cosmétique peut comprendre un milieu un solvant organique ou un milieu aqueux, et de préférence un milieu solvant organique comprenant un solvant organique ou un mélange de solvants organiques.

Le solvant organique peut être choisi parmi :

- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
- les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
- 5 - les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol ;
- les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
- 10 - les éthers cycliques tels que la γ -butyrolactone ;
- les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyl, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle, l'acétate de méthoxypropyle, le lactate de butyle ;
- les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther
- 15 ou le dichlorodiéthyléther ;
- les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, le cyclohexane ;
- les alkyl sulfoxides tels que le diméthylsulfoxyde ;
- les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde ;
- 20 - les composés hétérocycliques tels que le tétrahydrofuranne ;
- le carbonate de propylène, le 3-éthoxypropionate d'éthyle ;
- leurs mélanges.

25 De préférence, le milieu solvant organique présente une polarité P allant de 0,499 à 0,725.

La polarité est définie en fonction des paramètres de solubilité selon l'espace de solubilité de Hansen suivant la relation suivante:

30
$$P = \sqrt{(\delta p^2 + \delta h^2)} / \delta t$$

- δh caractérisant les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc...) ;
- δp caractérisant les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les
- 35 forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents.
- et $\delta t = \sqrt{(\delta p^2 + \delta h^2 + \delta d^2)}$, δd caractérisant les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires.

40 La définition et le calcul des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de HANSEN sont décrits dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967) ;

45 Lorsque le milieu solvant comprend un mélange de solvants, la polarité est déterminée à partir des paramètres de solubilité du mélange qui sont eux mêmes déterminés à partir de ceux des composés pris séparément, selon les relations suivantes :

$$\delta d_{\text{mel}} = \sum_i x_i \delta d_i \quad ; \quad \delta p_{\text{mel}} = \sum_i x_i \delta p_i \quad \text{et} \quad \delta h_{\text{mel}} = \sum_i x_i \delta h_i$$

50 où x_i représente la fraction volumique du composé i dans le mélange.

Comme solvant organique ayant une polarité allant de 0,499 à 0,725, on peut citer en particulier l'acétate de méthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de méthoxypropyle, le lactate

de butyle, l'acétone, la méthyléthylcétone, le diacétone alcool, la γ -butyrolactone, le tétrahydrofurane, le carbonate de propylène, le 3-éthoxypropionate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde, et leurs mélanges.

- 5 Le milieu solvant organique peut représenter de 10 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 15% à 80% en poids, et mieux de 20 à 60% en poids.

Polymère filmogène additionnel

- 10 La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé de la composition selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

15 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.

- 20 Le polymère filmogène peut être choisi en particulier parmi les polymères cellulosiques tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, ou bien encore les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyvinylbutyrais, les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde tels que les résines arylsulfonamide formaldéhyde
25 comme la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines aryl-sulfonamide époxy.

Comme polymère filmogène, on peut notamment utiliser la nitrocellulose RS 1/8 sec ; RS 1/4 sec. ; 1/2 sec. ; RS 5 sec. ; RS 15 sec. ; RS 35 sec. ; RS 75 sec. ; RS 150 sec ; AS 1/4 sec. ; AS 1/2 sec. ; SS 1/4 sec. ; SS 1/2 sec. ; SS 5 sec., notamment commercialisée par la société
30 HERCULES ; les résine toluène sulfonamide formaldéhyde "Ketjentflex MS80" de la société AKZO ou "Santolite MHP", "Santolite MS 80" de la société FACONNIER ou "RESIMPOL 80" de la société PAN AMERICANA, la résine alkyde "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la société DAINIPPON, la résine acrylique "ACRYLOID B66" de la société ROHM & HAAS, la résine polyuréthane "TRIXENE PR 4127" de la société BAXENDEN.

35 Le polymère filmogène additionnel peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 2 % à 40 % en poids, et mieux de 5 % à 25 % en poids.

40 Plastifiant

La composition peut comprendre, en outre, au moins un agent plastifiant. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange, les plastifiants usuels, tels que:

- 45 - les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther ou encore le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;
- les esters de glycérol,
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther,
50 le propylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol méthyléther et le diéthylène glycol méthyléther, le propylène glycol butyléther,
- des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébaçates,

- des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; leurs mélanges.

- 5 La quantité de plastifiant peut être choisie par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, de manière à obtenir une composition ayant des propriétés cosmétiquement acceptables. De préférence, l'agent plastifiant est présent en une quantité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15% et mieux inférieure à 10%, encore mieux inférieure à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 De préférence, la composition selon l'invention est exempte d'agent plastifiant

Matière colorante

- 15 La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

20 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

25 Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

30 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

35 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

40 Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

45 La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

50 Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de 55 copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de

résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Autres Additifs

La composition peut comprendre, en outre, d'autres ingrédients utilisés couramment dans les compositions cosmétiques. De tels ingrédients peuvent être choisis parmi les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les actifs, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition pour l'utilisation selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative l'invention.

Dans les exemples qui suivent, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences sont des Tg théoriques calculées de la manière définie précédemment. La Tg indiquée pour le polymère est mesurée par DMTA.

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)

100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 180 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg théorique de 100°C (une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de méthyle ayant une Tg théorique de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle).

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 52000 et une masse moyenne en nombre de 18000, soit un indice de polydispersité I de 2,89
Il a une température de transition vitreuse (T_g), mesurée par DMTA, de 63°C.

- 5 Il présente un module de conservation E' égal à 90 MPa, à 30°C et 0,1Hz et une valeur de $tg\delta$ de 0,33 à 30°C et 20 Hz.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly (méthacrylate de méthyle /acide acrylique/acrylate de méthyle)

- 10 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 30 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de
15 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.
On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
20 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.
On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.
- 25 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle) ayant une T_g de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une T_g de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/méthacrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle.
- 30 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 50 000 et une masse moyenne en nombre de 17 000, soit un indice de polydispersité I de 2,95.
Il a une température de transition vitreuse (T_g) de 49°C.
- 35 Il présente un module de conservation E' égal à 12 MPa à 30°C et 0,1Hz et une valeur de $tg\delta$ de 0,54 à 30°C et 20 Hz.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acide acrylique/acrylate de méthyle/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle)

- 40 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 60 g de méthacrylate de trifluoroéthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g
45 d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.
On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
50

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

5

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (acide acrylique/méthacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle) ayant une Tg de 85°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

10

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 53 000 et une masse moyenne en nombre de 17 500, soit un indice de polydispersité I de 3,03.

Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

15

Il présente un module de conservation E' égal à 3 MPa à 30°C et 0,1Hz et une valeur de tgδ de 0.34 à 30°C et 20 Hz.

Exemple 4 : Vernis à ongles

20

On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante

Polymère de l'exemple 1	23,8 g en MA
Acétate de Butyle	24,99 g
Isopropanol	10,71 g
Hexylène Glycol	2,5 g
DC RED 7 Lake	1 g
Hectorite modifiée par du chlorure	1,3 g
de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)	

25

30

Après application sur les ongles, le film de vernis a été jugé comme présentant de très bonnes propriétés de tenue et de résistance aux chocs.

35

REVENDECATIONS

- 5 1. Composition de vernis à ongles comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé, ladite composition étant apte à former un film présentant un pouvoir amortissant tangente delta ($\tan \delta$) supérieur ou égal à 0,4 à une température de 30 °C et une fréquence de 20 Hz.
- 10 2. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que le film de composition présente un pouvoir amortissant tangente delta $\tan \delta$ supérieure ou égale à 0,5 à une température de 30 °C et une fréquence de 20 Hz.
- 15 3. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le film de composition présente un module de conservation E' supérieur ou égal à 1 MPa, de préférence supérieur ou égal à 5 MPa, et mieux supérieur ou égal à 10 MPa à une température de 30 °C et une fréquence de 0,1 Hz.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition est apte à former un film ayant une déformation à la rupture ϵ_r supérieure ou égale à 5 %, notamment allant de 5 à 500 %, de préférence supérieure ou égale 15%, notamment allant de 15 à 400% et/ou une énergie à la rupture par unité de volume W_f supérieure ou égale à 0,2 J/cm³ à une température de 20°C.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une température de transition vitreuse (T_g) allant de 10 °C à 80°C.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (M_w) inférieure ou égale à 150 000.
- 35 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en nombre (M_n) inférieure ou égale à 40000.
- 40 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuses (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant une indice de polydispersité I supérieur à 2.
- 45 9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce l'écart entre les températures de transition vitreuse (T_g) des première et deuxième séquences du polymère séquencé est supérieur à 20°C, de préférence supérieur à 30°C et mieux supérieur à 40°C.
- 50 10. Composition selon la revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que la première séquence a une T_g supérieure ou égale à 40°C.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 70%.

5 12. Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C.

10 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

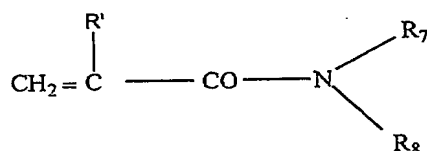
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

15 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), ou R_1 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

20 dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle, ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



25 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

30 - le styrène et ses dérivés tels que le chlorostyrène,
- et leurs mélanges.

35 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le styrène et leurs mélanges.

40 15. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

45 16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75%, de préférence de 30 à 70% en poids du polymère.

17. Composition selon la revendications 15 ou 16, caractérisée en ce que la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R_3 représente un alkyle en C_1 à C_{12} - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_3 représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

R_4 représentant un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F);

- les esters vinyliques de formule $R_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les vinyl alkyl éthers ayant un groupe alkyle en C_4 à C_{12} , tels que l'éther d'alcool vinylique et de méthanol et l'éther d'alcool vinylique et d'éthanol.

- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

20. Composition selon l'une des revendications 8 à 19, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence du polymère comprend au moins un monomère additionnel.

21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicone et leurs mélanges .

22. Composition selon la revendication 20 ou 21 caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire,

- et leurs mélanges

23. Composition selon l'une des revendications 20 à 22 caractérisée en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

24. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polymère séquencé est présent en une teneur allant de 0,1 à 60% en poids, de

préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 25. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un milieu solvant organique.
- 10 26. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le milieu solvant organique comprend un solvant organique choisi parmi :
 - les cétones liquides à température ambiante tels que les méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
 - les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
 - les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol ;
 - 15 - les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
 - les éthers cycliques tels que la γ -butyrolactone ;
 - 20 - les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyl, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle, l'acétate de méthoxypropyle, le lactate de butyle ;
 - les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ;
 - 25 - les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, le cyclohexane ;
 - les alkyl sulfoxides tels que le diméthylsulfoxyde ;
 - les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde ;
 - 30 - les composés hétérocycliques tels que le tétrahydrofuranne ;
 - le carbonate de propylène, le 3-éthoxypropionate d'éthyle ;
 - leurs mélanges.
- 35 27. Composition selon l'une des revendications 25 ou 26 caractérisée en ce que le milieu solvant organique présente une polarité P allant de 0,499 à 0,725.
- 40 28. Composition selon l'une des revendications 25 à 27, caractérisée en ce que le milieu solvant organique représente de 10 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 15% à 80% en poids, et mieux de 20 à 60% en poids.
- 45 29. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère filmogène additionnel.
- 50 30. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère filmogène est présente en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 2 % à 40 % en poids, et mieux de 5 % à 25 % en poids.
- 55 31. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent plastifiant en une quantité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15%, mieux inférieure à 10% et encore mieux inférieure à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
32. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une matière colorante.

33. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est présente en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

5

34. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des ongles comprenant l'application sur les ongles d'au moins une couche d'une composition de vernis à ongles selon l'une des revendications 1 à 33.

10

35. Utilisation composition de vernis à ongles comprenant au moins un polymère séquencé, ladite composition étant apte à former un film présentant un pouvoir amortissant tangente delta ($\tan \delta$) supérieur ou égal à 0,4 à une température de 30 °C et une fréquence de 20 Hz, pour obtenir un film, déposé sur les ongles, brillant, de bonne tenue et résistant à l'usure.

15



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02480/BN/SD	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0216437	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition de vernis à ongles comprenant un polymère séquencé			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TOUMI	
Prénoms		Béatrice	
Adresse	Rue	15, allée des lilas	
	Code postal et ville	91370	VERRIERES LE BUISSON
Société d'appartenance (facultatif)		L'OREAL	
Nom		LION	
Prénoms		Bertrand	
Adresse	Rue	3, rue Monsieur Le Prince	
	Code postal et ville	95270	LUZARCHES
Société d'appartenance (facultatif)		L'OREAL	
Nom		LEURIDAN	
Prénoms		Frédéric	
Adresse	Rue	2 Bis, Ruc Mirbel	
	Code postal et ville	75005	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		L'OREAL	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 18 Février 2003 Denis BOULARD			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.